


1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent - image

- AN** - 2005-332787 [34]
XR - 2005-315035
XA - C2005-103334
XP - N2005-272346
TI - White-emitting copolymer for use in e.g. polymeric light-emitting diodes (PLEDs) and organic solar cells contains blue-emitting units and red-emitting units and optionally also green-emitting units
DC - A26 A85 E13 E14 E23 L03 U12
PA - (COVI-) COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH
IN - BECKER H; BUESING A; FALCOU A; GERHARD A; HEUN S; SCHULTE N; STEIGER J
NP - 2
NC - 108
PN -  WO200530827 A1 20050407 DW2005-34 C08G-061/00 Ger 34p *
 AP: 2004WO-EP10439 20040917
 DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY BZ CA
 CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE EG ES FI GB GD GE
 GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS
 LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NA NI NO NZ OM
 PG PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT
 TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW
 DSRW: AT BE BG BW CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB
 GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NA NL OA PL PT
 RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

 DE10343606 A1 20050414 DW2005-34 H01L-051/30
 AP: 2003DE-1043606 20030920
PR - 2003DE-1043606 20030920
IC - C08G-061/00 H01L-051/30 C09K-011/06 H01L-051/00 H01L-051/20
AB - WO200530827 A
 NOVELTY - A white-emitting copolymer contains at least 2 different repeat units, namely
 (1) blue-emitting units (B) at at least 10 mol.% other than carbazole in the case of non-conjugated phosphorescing polymers and excluding polymers with bisoctyl-fluorene units (a) and specified iridium complexes (b) and (c) where monomer (b) is present at 2.32-2.34 mol.% and monomer (c) at 0.174-0.176 mol.%; and
 (2) red-emitting units R at 0.0005-1 mol.

%DETAILED DESCRIPTION - A white-emitting copolymer contains at least 2 different repeat units, namely
(1) blue-emitting units (B) at at least 10 mol.% other than carbazole in the case of non-conjugated phosphorescing polymers and excluding polymers with bisoctylphenanthrene units of formula (a) and iridium complexes of formulae (b) and (c) where monomer (b) is present at 2.32-2.34 mol.% and monomer (c) at 0.174-0.176 mol.%; and
(2) red-emitting units R at 0.0005-1 mol.

%USE - Solutions or blends of the copolymers are used in polymeric light-emitting diodes (PLEDs) as electroluminescent materials (especially in the active layer), the PLED being used in illumination elements, as backlights in white-emitting displays or liquid crystal displays (LCDs) or, together with color filters, in color-emitting displays (claimed). Other claimed uses are in organic solar cells, laser diodes, integrated circuits, field-effect transistors or thin-film transistors.

ADVANTAGE - The copolymers (prepared e.g. by Suzuki coupling) are film-forming and give efficient white emission with good color coordinates at low operating voltages. (Dwg.0/2)

MC - CPI: A05-J A09-A03A A10-E22 A12-E11C E24-A06B E24-A06C
E24-B E25-B03 E25-E L03-E05B L03-G05B7A L03-G05B9 L04-A04D L04-E03A
EPI: U12-A01A1X

UP - 2005-34

UP4 - 2005-05

UE - 2005-34

UE4 - 2005-05

Search statement 2



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 43 606 A1** 2005.04.14

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 43 606.5**
(22) Anmeldetag: **20.09.2003**
(43) Offenlegungstag: **14.04.2005**

(51) Int Cl.⁷: **H01L 51/30**
H01L 51/20, C09K 11/06

(71) Anmelder:
**Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929
Frankfurt, DE**

(74) Vertreter:
**Luderschmidt, Schüler & Partner, Patentanwälte,
65929 Frankfurt**

(72) Erfinder:
**Falcou, Aurelie, Dr., 60489 Frankfurt, DE; Büsing,
Arne, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Heun, Susanne, Dr.,
65812 Bad Soden, DE; Steiger, Jürgen, 60489
Frankfurt, DE; Gerhard, Anja, Dr., 97209
Veitshöchheim, DE; Schulte, Niels, Dr., 65779
Kelkheim, DE; Becker, Heinrich, Dr., 65817
Eppstein, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Weiß emittierende Copolymere, deren Darstellung und Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft weiß emittierende Copolymere, die durch Kombination von blau, grün und rot emittierenden Wiederholeinheiten erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Copolymere zeigen bessere Filmbildung und eine verbesserte Effizienz bei Verwendung in einer polymeren organischen Leuchtdiode gegenüber Materialien gemäß dem Stand der Technik.

Beschreibung

[0001] Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes, wenn auch einfaches Produkt (eine kleine Anzeige in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Vor allem ist es hierbei erforderlich, entweder Polymere für alle Emissionsfarben (Rot, Grün, Blau) zur Verfügung zu stellen, die den Anforderungen des Marktes (Farbsättigung, Effizienz, operative Lebensdauer, um die wichtigsten zu nennen) gerecht werden, oder weiß emittierende Polymere zur Verfügung zu stellen, die diesen Anforderungen genügen und die mit Farbfiltern in vollfarbigen Vorrichtungen verwendet werden können.

[0002] Als Polymere wurden bereits verschiedene Materialklassen vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen hierfür Poly-para-phenylenvinylene (PPV) in Betracht. Des Weiteren sind auch Poly-Fluoren- und Poly-Spirobifluoren-Derivate eine Möglichkeit, ebenso wie Polymere, die eine Kombination dieser beiden Strukturelemente enthalten. Im Allgemeinen sind für derartigen Einsatz Polymere, welche Poly-paraphenylene (PPP) als Strukturelement enthalten, möglich. Neben den oben bereits genannten Klassen kommen hier beispielsweise auch die so genannten Leiter-PPPs ("Ladder-PPPs" = LPPP), Poly-tetrahydropyrene, Poly-indenofluorene oder Polydihydrophenanthrene in Frage.

Stand der Technik

[0003] Für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben ist es notwendig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z. B. WO 00/46321, WO 03/020790 und WO 02/077060). So ist dann in der Regel – ausgehend von einem blau emittierenden Grundpolymer ("Backbone") – die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

[0004] Derzeit wird die Kommerzialisierung von sowohl einfarbigen als auch mehr- bzw. vollfarbigen Displays basierend auf PLEDs erwogen. So können beispielsweise einfarbige elektrolumineszierende Vorrichtungen vergleichsweise einfach erzeugt werden, indem die Materialien durch Flächenbeschichtung aus Lösung (wie z. B. durch Spin-Coating, Rackel-Techniken, etc.) verarbeitet werden. Üblicherweise wird hier die Strukturierung, d. h. die Ansteuerung der einzelnen Bildpunkte, bei den "Zuleitungen", d. h. beispielsweise bei den Elektroden, durchgeführt. Bei mehr- bzw. vollfarbigen Anzeigeelementen ist der Einsatz von Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, Offset-Drucken, Tiefdruckverfahren, Siebdruck-Verfahren) sehr wahrscheinlich. Dass dies erhebliche Probleme bereitet, ist alleine schon aus den Dimensionen verständlich: Es müssen Strukturen im Bereich von einigen 10 µm bei Schichtdicken im Bereich von weniger als 100 nm bis zu wenigen µm geschaffen werden.

[0005] Eine weitere Möglichkeit, vollfarbige Displays herzustellen und dabei aufwändige Drucktechniken zu vereinfachen oder zu umgehen, besteht darin, ein weiß emittierendes Polymer entweder großflächig oder strukturiert aufzutragen und die einzelnen Farben daraus durch einen Farbfilter zu erzeugen, wie es bereits bei Flüssigkristallanzeigen (LCD) Stand der Technik ist.

[0006] Weiß emittierende Polymere können weiterhin Verwendung finden für monochrom weiße Displays.

[0007] Des Weiteren ist die Verwendung weiß emittierender Polymere in Flüssigkristallanzeigen als Backlight möglich, sowohl für monochrome wie auch für mehrfarbige Displays.

[0008] In der breitesten möglichen Anwendung ist die weiße Emission für allgemeine Beleuchtungszwecke (Illumination) einzusetzen, da Weiß dem Sonnenlicht am ähnlichsten ist.

[0009] Wie man also sieht, besteht ein großer Bedarf an weiß emittierenden Polymeren. Es ist jedoch schwierig oder unmöglich, ein einzelnes Chromophor zu finden, das Licht im gesamten sichtbaren Bereich emittiert. Ohne in der Erfindung an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, lässt sich weiß nicht einer bestimmten Wellenlänge bzw. einem bestimmten Wellenlängenbereich zuordnen, wie es für rot, grün und blau zutrifft.

[0010] Die meisten bekannten weiß emittierenden Polymere sind daher Blends (Mischungen) aus einem blau

emittierenden Polymer und einem geringen Anteil einer gelb bis rot emittierenden polymeren oder niedermolekularen Verbindung (z. B. US 6127693). Auch ternäre Blends, in denen dem blau emittierenden Polymer grün und rot emittierende polymere oder niedermolekulare Verbindungen zugemischt sind, sind in der Literatur bekannt (z. B. Y. C. Kim et al., *Polymeric Materials Science and Engineering* 2002, 87, 286; T.-W. Lee et al., *Synth. Metals* 2001, 122, 437). Eine Zusammenfassung über solche Blends gibt S.-A. Chen et al., *ACS Symposium Series* 1999, 735 (*Semiconducting Polymers*), 163. Diese Blends, unabhängig davon, ob es sich um Blends mit Polymeren oder niedermolekularen Verbindungen handelt, haben zwei entscheidende Nachteile: Die Polymere in Blends sind oft nicht ideal miteinander mischbar und neigen dadurch zu deutlich schlechterer Filmbildung oder Phasentrennung im Film. Die Bildung homogener Filme, wie sie für die Verwendung in Leuchtdioden essentiell sind, ist häufig nicht möglich. Auch eine Phasentrennung in der Vorrichtung bei längerem Betrieb wird beobachtet und führt zur Verringerung der Lebensdauer und zu Farbinstabilitäten. In Bezug auf weiß emittierende PLEDs ist die Farbreinheit der Vorrichtung einer der wichtigsten Aspekte. Auch hier sind Blends im Nachteil, da die einzelnen Blendkomponenten unterschiedlich schnell altern und damit zu einer Farbverschiebung führen. Deshalb sind Blends im Vergleich zu Copolymeren weniger geeignet für die Verwendung in PLEDs.

[0011] Weiterhin sind weiß emittierende Copolymere bekannt, deren weiße Emission sich aus einer blau emittierenden Einheit im Polymer und einem rot verschoben emittierenden Aggregat zusammensetzt. Die Effizienz der Emission ist bei Verwendung solcher Polymere allerdings so gering, dass solche Polymere für die praktische Anwendung nicht brauchbar sind. Ein Beispiel für ein solches weiß emittierendes Copolymer gibt US 2003/00081751; die weiße Emission setzt sich hier zusammen aus der blauen Emission des Polymergrundgerüsts und der rot verschobenen Emission bestimmter Carbazolaggregate, die zu hohem Anteil mit einpolymerisiert sind. Hier werden zwar die Nachteile vermieden, die die oben genannten Blends mit sich bringen. Allerdings wird in den Beispielen für ein Device mit einem solchen Polymer eine Einsatzspannung von 9 V und eine Effizienz von 0,06 cd/A angegeben. Dass solch eine Leuchtdiode für die praktische Anwendung nicht zu verwenden ist, ist offensichtlich. Es wird jedoch nicht gelehrt, wie man mit der vorgeschlagen Polymerzusammensetzung höhere Effizienzen und reduzierte Einsatz- und Betriebsspannungen erreichen kann. Ein weiteres Beispiel für ein solches weiß emittierendes Copolymer ist gegeben in K. L. Paik et al., *Optical Materials* 2002, 21, 135. Auch hier beruht der rote Anteil der Emission auf einem Aggregat (Exciplex o. ä.). Der Nachteil ist auch hier deutlich zu sehen, da bei Spannungen unter 13 V die Emissionsfarbe blau ist und sich erst bei Spannungen über 13 V nach weiß verschiebt. Angesichts der hohen Spannungen vermuten wir einen intrinsisch mit der Aggregat-Emission verbundenen Nachteil, nämlich, dass diese als Ladungsfänger (Traps) wirken. Auch dieses Polymer ist für die technische Anwendung ungeeignet, da es keine stabile weiße Emission über einen weiten Spannungsbereich zeigt.

[0012] Aus dem oben beschriebenen Stand der Technik ist offensichtlich, dass es bislang noch keine Lösung gibt, wie hochwertige, weiß emittierende PLEDs erhalten werden können. Es besteht also weiterhin großer Bedarf an weiß emittierenden Polymeren, die gute Filmbildung zeigen und hohe Effizienzen aufweisen.

Aufgabenstellung

[0013] Überraschend wurde nun gefunden, dass unten näher beschriebene Copolymere sehr effiziente weiße Emission bei guten Farbkordinaten und niedriger Betriebsspannung zeigen. Diese Polymere und deren Verwendung in PLEDs sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0014] Gegenstand der Erfindung sind weiß emittierende Copolymere, enthaltend mindestens zwei verschiedene Wiederholeinheiten, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Wiederholeinheit, Einheit B, in einem Anteil von mindestens 10 mol% vorliegt und blaue Emission zeigt und die zweite Wiederholeinheit, Einheit R, in einem Anteil von 0,0005 bis 1 mol% vorliegt und rote Emission zeigt.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind weiß emittierende Copolymere, enthaltend mindestens drei unterschiedliche Wiederholeinheiten, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Wiederholeinheit, Einheit B, in einem Anteil von mindestens 10 mol% vorliegt und blaue Emission zeigt, die zweite Wiederholeinheit, Einheit G, in einem Anteil von 0,001 bis 3 mol% im Polymer vorliegt und grüne Emission zeigt und die dritte Wiederholeinheit, Einheit R, in einem Anteil von 0,0005 bis 1 mol% vorliegt und rote Emission zeigt.

[0016] Weiße Emission ist definiert durch die CIE-Farbkordinaten $x = 0,33$ und $y = 0,33$ (Chromatizitäts-Koordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage von 1931). Der Farbeindruck kann jedoch individuell verschieden sein, so dass auch ein Wert, der in der Nähe dieses Bereiches liegt, immer noch den Eindruck weißer Emission hinterlassen kann. Unter weißer Emission im Sinne dieser Erfindung soll eine Emission ver-

standen werden, deren Farbkoordinaten innerhalb einer Ellipse liegen, die von den Punkten mit den x/y-Farbkoordinaten von ca. (0,22/0,24), (0,46/0,44), (0,28/0,38) und (0,37/0,28) aufgespannt wird.

[0017] Eine blau emittierende Wiederholeinheit B im Sinne dieser Erfindung ist so definiert, dass ein Film des Homopolymers dieser Einheit B Lumineszenz (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) zeigt und dass das Maximum der Emissionskurve eines Films eines Polymers, das 10 mol% dieser Einheit B und 90 mol% 2,7-[2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren]ylen enthält, in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 490 nm liegt.

[0018] Eine grün emittierende Wiederholeinheit G im Sinne dieser Erfindung ist so definiert, dass das Maximum der Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzkurve eines Films eines Polymers, das 10 mol% dieser Einheit G und 90 mol% 2,7-[2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren]ylen enthält, in einem Wellenlängenbereich von 490 bis 570 nm liegt.

[0019] Eine rot emittierende Wiederholeinheit R im Sinne dieser Erfindung ist so definiert, dass das Maximum der Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzkurve eines Films eines Polymers, das 10 mol% dieser Einheit R und 90 mol% 2,7-[2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren]ylen enthält, in einem Wellenlängenbereich von 570 bis 700 nm liegt.

[0020] Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass auch Mischfarben, wie beispielsweise gelb oder orange im Sinne dieser Erfindung je nach ihrem Emissionsmaximum zu roter oder grüner Emission zugerechnet werden sollen.

[0021] Weiterhin bevorzugt sind Copolymere, in denen der Anteil der roten Wiederholeinheiten R kleiner ist als der Anteil der grünen Wiederholeinheiten G. Besonders bevorzugt liegt das Verhältnis von roten zu grünen Wiederholeinheiten (Einheiten R : G) im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 1,1. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis von roten zu grünen Wiederholeinheiten (Einheiten R : G) im Bereich von 1 : 20 bis 1 : 2.

[0022] Die erfindungsgemäßen Polymere können konjugiert, teilkonjugiert oder nichtkonjugiert sein. Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte (bzw. auch sp -hybridisierte) Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Es sind jedoch keine Polymere gemeint, welche absichtlich eingefügte größere Mengen an nicht-konjugierten Segmenten enthalten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten und/oder bestimmte Heterocyklen (d. h. Konjugation über N-, O-, oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden Einheiten wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Esterverknüpfungen, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert. Unter einem teilkonjugierten Polymer im Sinne dieser Erfindung soll ein Polymer verstanden werden, das entweder in der Hauptkette längere konjugierte Abschnitte enthält, die durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen werden, oder das in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers längere konjugierte Abschnitte enthält. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung verwendet konjugierte oder teilkonjugierte Copolymere.

[0023] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung verwendet konjugierte Copolymere.

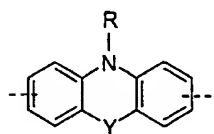
[0024] Die unterschiedlichen Wiederholeinheiten können nun aus verschiedenen Gruppen ausgewählt sein. Diese Struktureinheiten und deren Synthesen sind ausführlich beschrieben in WO 02/077060, in WO 03/020790, in DE 10337346.2 und der darin zitierten Literatur. Diese Schriften sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0025] Als blau emittierende Wiederholeinheiten B kommen typischerweise Einheiten in Frage, welche im Allgemeinen als Polymergrundgerüst („Backbone“) verwendet werden oder solche, welche als blaue Emmitter verwendet werden. Dies sind im Allgemeinen solche, welche mindestens eine aromatische oder andere konjugierte Struktur aufweisen, aber die Emissionsfarbe nicht ins Grüne oder ins Rote verschieben. Bevorzugt sind aromatische Strukturen mit 4 bis 40 C-Atomen, aber auch Stilben- und Tolan-Derivate und gewisse Bis(styryl)arylen-Derivate. Dies wären beispielsweise folgende Strukturelemente, die substituiert oder unsubstituiert sein können: 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthracenyl-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4'-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Stilbenderivate, 4,5-Dihydropyren-

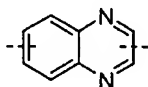
vate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate (z. B. gemäß EP-A-699699), Fluorenderivate (z. B. gemäß EP-A-0 842 208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026, WO 00/46321), Spirobifluorenderivate (z. B. gemäß EP-A-0 707 020, EP-A-0 894 107, WO 03/020790, WO 02/077060), 5,7-Dihydrodibenzoxepinderivate, cis- und trans-Indenofluorenderivate (z. B. gemäß GB 0226010.7 und EP 03014042.0) und 9,10-Dihydrophenanthren-derivate (z. B. gemäß DE 10337346.2). Neben diesen Klassen kommen hier beispielsweise auch die sogenannten Leiter-PPPs ("Ladder-PPPs" = LPPP) (z. B. gemäß WO 92/18552), aber auch Ansa-Strukturen enthaltende PPPs (z. B. gemäß EP-A-690086) in Frage. Auch Bis(styryl)arylen-Derivate, die nicht elektronenreich sind, können hierfür verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, wenn mehr als eine solche blau emittierende Wiederholeinheit B in einem Polymer verwendet wird.

[0026] Falls das Polymer grün emittierende Wiederholeinheiten G enthält, kommen hierfür bevorzugt Einheiten in Frage, welche mindestens eine aromatische oder sonstige konjugierte Struktur aufweisen und die Emissionsfarbe ins Grüne verschieben. Bevorzugte Strukturen für grün emittierende Wiederholeinheiten G sind ausgesucht aus den Gruppen der elektronenreichen Bis-styrylarylene und Derivate dieser Strukturen. Ohne dabei an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, führt eine elektronenschiebende Substitution zu einer Grünverschiebung der Emission. Weitere bevorzugte grün emittierende Wiederholeinheiten sind ausgewählt aus den Gruppen der Benzothiadiazole und entsprechender Sauerstoffderivate, der Chinoxaline, der Phenothiazine, der Phenoxazine, der Dihydrophenazine, der Bis(thiophenyl)arylene, der Oligo(thiophenylene) und der Phenazine. Dabei ist es auch zulässig, dass statt einer grün emittierenden Wiederholeinheit G mehrere verschiedene solcher Wiederholeinheiten verwendet werden, wobei dann der Gesamtanteil der grün emittierenden Wiederholeinheiten G maximal 3 mol% beträgt.

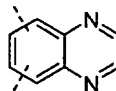
[0027] Besonders bevorzugte Strukturen, die sich als grün emittierende Wiederholeinheiten G eignen, sind Strukturen gemäß Formeln (I) bis (XII), die substituiert oder unsubstituiert sein können,



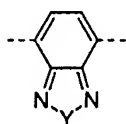
Formel (I)



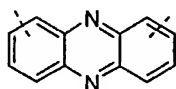
Formel (II)



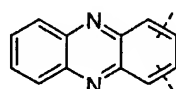
Formel (III)



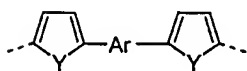
Formel (IV)



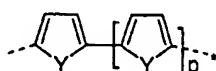
Formel (V)



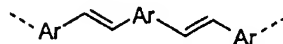
Formel (VI)



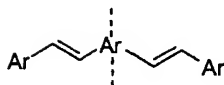
Formel (VII)



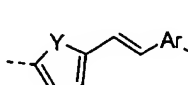
Formel (VIII)



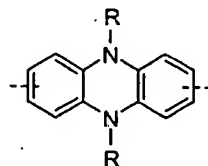
Formel (IX)



Formel (X)



Formel (XI)



Formel (XII)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes Folgendes gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden S oder O;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Arylengruppe, ausgewählt aus den Gruppen der Phenylene, Biphenylylene, Fluorenylene, Spirobifluorenylene, Thienylene, Furanylene, Pyrrolylene, mit der Vorgabe, dass in Formel (IX) und (X) mindestens eine Ar-Einheit eine elektronenreiche aromatische Einheit sein

muss; dies wird dadurch erreicht, dass diese Einheit ausgesucht ist aus den Strukturen der substituierten oder unsubstituierten Thionylene, Furanylene oder Pyrrolylene oder dass diese Einheit eine Phenylengruppe ist, die mit mindestens einer Alkoxy-, Aryloxy- oder substituierten oder unsubstituierten Aminogruppe oder auch mehrerer gleicher oder verschiedener solcher Gruppen substituiert ist;

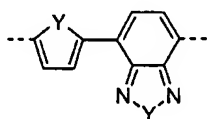
R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3;

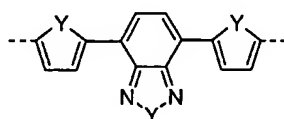
dabei sollen die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung im Polymer andeuten; sie stehen hier nicht für eine Methylgruppe.

[0028] Als rot emittierende Wiederholeinheiten R kommen bevorzugt Einheiten in Frage, welche mindestens eine aromatische oder sonstige konjugierte Struktur aufweisen und die Emissionsfarbe ins Rote verschieben. Bevorzugte Strukturen für rot emittierende Wiederholeinheiten R sind solche, in denen elektronenreiche Einheiten, wie beispielsweise Thiophen, mit grün emittierenden elektronenarmen Einheiten, wie beispielsweise Chinoxalin oder Benzothiadiazol, kombiniert sind. Weitere bevorzugte rot emittierende Wiederholeinheiten R sind Systeme aus mindestens vier kondensierten aromatischen Einheiten, wie beispielsweise Rubrene, Pentacene oder Perylene, die bevorzugt substituiert sind, oder bevorzugt konjugierte Push-Pull-Systeme (Systeme, die mit Donor- und Akzeptorsubstituenten substituiert sind) oder Systeme wie Squarine oder Chinacridone, die bevorzugt substituiert sind. Dabei ist es auch zulässig, dass statt einer rot emittierenden Wiederholeinheit R mehrere solcher Wiederholeinheiten verwendet werden, wobei dann der Gesamtanteil der rot emittierenden Wiederholeinheiten R maximal 1 mol% beträgt.

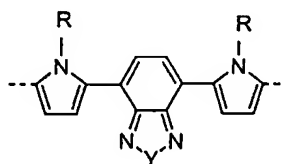
[0029] Besonders bevorzugte Strukturen, die sich als rot emittierende Wiederholeinheiten R eignen, sind Strukturen gemäß Formeln (XIII) bis (XX), die substituiert oder unsubstituiert sein können,



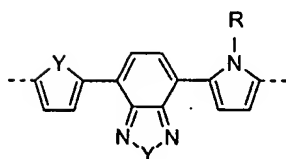
Formel (XIII)



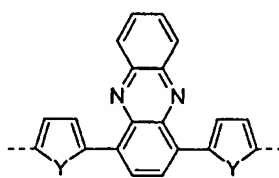
Formel (XIV)



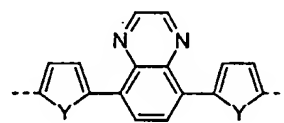
Formel (XV)



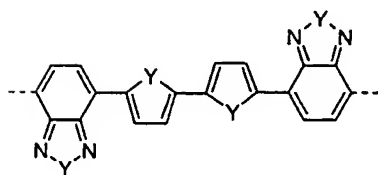
Formel (XVI)



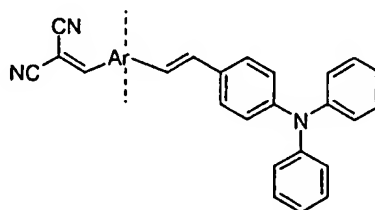
Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)



Formel (XX)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

[0030] Als blau, grün und rot emittierende Struktureinheiten B, G und R kommen prinzipiell auch Einheiten in Frage, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Diese Einheiten werden im Folgenden als Tri-

plett-Emitter bezeichnet. Die Verwendung derartiger Metallkomplexe in niedermolekularen OLEDs ist beispielsweise in M. A. Baldo et al. (Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6) beschrieben.

- Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten.
- Besonders geeignet hierfür sind Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle beeinhalteten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt scheinen hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten.
- Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymeren kommen z. B. verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, DE 10116962, EP 1239526 und der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10238903.9 beschrieben sind.

[0031] Entsprechende Monomere sind in der Anmeldeschrift WO 02/068435 beschrieben. Die Farben der Komplexe werden dabei in erster Linie vom verwendeten Metall, von der genauen Ligandenstruktur und von den Substituenten am Liganden bestimmt. Es sind sowohl grün als auch rot emittierende Komplexe bekannt. So emittiert beispielsweise ein unsubstituiertes Tris(phenyl-pyridyl)-iridium(III) grünes Licht, während elektronenschiebende Substituenten in para-Stellung zum koordinierenden Kohlenstoffatom (z. B. Diarylamino-Substituenten) die Emission ins Orange-Rote verschieben. Weiterhin sind Derivate dieses Komplexes mit variiertem Ligandenstruktur bekannt, die direkt (ohne weitere Substitutionen) zu orange oder tieferer Emission führen. Beispiele für solche Liganden sind 2-Phenylisochinolin, 2-Benzothiophenylpyridin oder 2-Naphthylpyridin.

[0032] Blau emittierende Komplexe werden beispielsweise erhalten, indem der Tris(phenylpyridyl)-iridium(III)-Grundkörper mit elektronenziehenden Substituenten wie beispielsweise mehreren Fluor- und/oder Cyano-Gruppen substituiert wird.

[0033] Weiterhin bevorzugt sind weiß emittierende Copolymere, die außer den genannten Wiederholeinheiten weitere Wiederholeinheiten enthalten, die entweder keine Fluoreszenz zeigen oder deren Maximum der Fluoreszenzkurve in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 490 nm liegt. Die Verwendung solcher Wiederholeinheiten kann beispielsweise sinnvoll sein, um den Lochtransport oder die Lochinjektion, den Elektronentransport oder die Elektroneninjektion zu unterstützen. Im Sinne dieses Anmeldetextes soll unter solchen Strukturelementen Folgendes verstanden werden: Würde man aus diesen Strukturelementen Homopolymere oder -oligomere erzeugen, hätten diese – zumindest für einen Ladungsträger, d. h. entweder Elektronen oder Löcher – eine höhere Ladungsträgermobilität, als dies bei einem Polymer der Fall ist, welches ausschließlich aus Strukturelementen besteht, welche oben als „blau emittierende“ bzw. Backbone-Strukturen beschrieben sind. Bevorzugt ist die Ladungsträgermobilität (gemessen in $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) mindestens um einen Faktor 10, besonders bevorzugt mindestens um einen Faktor 50 größer.

[0034] Wiederholeinheiten, die den Lochtransport verbessern, sind vorzugsweise ausgesucht auf den Gruppen der Triarylamin-derivate, Triarylphosphin-derivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-p-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchst liegendes besetztes Molekülorbital); diese können jeweils substituiert oder unsubstituiert sein. Bevorzugt führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von weniger als 5.8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als 5.5 eV.

[0035] Strukturelemente, die den Elektronentransport oder die Elektroneninjektion verbessern, sind bevorzugt ausgesucht aus den Gruppen der Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital); diese können substituiert oder unsubstituiert sein. Bevorzugt führen diese Heterocyclen im Polymer zu einem LUMO von mehr als 2.7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als 3.0 eV.

[0036] Weitere Strukturelemente können verwendet werden, um den Singulett-Triplett-Transfer im Polymer zu unterstützen. Solche Gruppen werden v. a. dann bevorzugt eingesetzt, wenn die rot, grün und/oder blau emittierende Struktureinheit mindestens einen Triplett-Emitter enthält. Bevorzugte Gruppen hierfür sind Carbazoleinheiten, insbesondere überbrückte Carbazoldimereinheiten, wie sie in den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 10304819.7 und DE 10328627.6 beschrieben werden.

[0037] Überraschend wurde gefunden, dass stabile weiße Emission bereits mit einem unerwartet geringen Anteil an grün und rot emittierenden Wiederholeinheiten G und R erreicht wird. So beträgt der Anteil blau emittierender Wiederholeinheiten B bevorzugt mindestens 20 mol%, der Anteil grün emittierender Wiederholein-

heiten G bevorzugt bis maximal 2 mol%, der Anteil rot emittierender Wiederholeinheiten R bevorzugt 0,0005 bis 0,5 mol%, und das Verhältnis der rot emittierenden Wiederholeinheiten zu grün emittierenden Wiederholeinheiten (Einheiten R : G) liegt bevorzugt im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 1,1.

[0038] Besonders bevorzugt beträgt der Anteil blau emittierender Wiederholeinheiten B mindestens 30 mol%, der Anteil grün emittierender Wiederholeinheiten G 0,005 bis 1 mol%, der Anteil rot emittierender Wiederholeinheiten R 0,001 bis 0,3 mol%, und das Verhältnis der rot emittierenden Wiederholeinheiten zu grün emittierenden Wiederholeinheiten (Einheiten R : G) liegt bevorzugt im Bereich von 1 : 30 bis 1 : 1,5.

[0039] Ganz besonders bevorzugt beträgt der Anteil blau emittierender Wiederholeinheiten B mindestens 50 mol%, der Anteil grün emittierender Wiederholeinheiten G 0,01 bis 0,5 mol%, der Anteil rot emittierender Wiederholeinheiten R 0,002 bis 0,1 mol%, und das Verhältnis der rot emittierenden Wiederholeinheiten zu grün emittierenden Wiederholeinheiten (Einheiten R : G) liegt bevorzugt im Bereich von 1 : 20 bis 1 : 2. Es kann auch bevorzugt sein, wenn der Anteil blau emittierender Wiederholeinheiten B im Polymer bis zu 99 mol% und mehr beträgt.

[0040] Ohne damit an eine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass der überraschend gute partielle Energieübertrag von blau → grün und grün → rot und der daraus folgende überraschend geringe Anteil an rot und grün emittierenden Einheiten in konjugierten Polymeren durch eine hohe Konjugation entlang der Polymerkette erzeugt wird. In Polymer-Blends liegen die Anteile des rot emittierenden Polymers (und falls vorhanden des grün emittierenden Polymers) meist deutlich höher.

[0041] Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 50 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

[0042] Die nötige Löslichkeit der Polymere wird v. a. durch die Substituenten an den unterschiedlichen Wiederholeinheiten gewährleistet. Dabei ist es bevorzugt, dass im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind. Bevorzugt sind dabei mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 8 C-Atome. Einzelne dieser C-Atome können auch noch durch O oder S ersetzt sein. Dies kann aber durchaus bedeuten, dass ein gewisser Anteil von Wiederholeinheiten keine weiteren nicht-aromatischen Substituenten trägt.

[0043] Um die Morphologie des Films nicht zu verschlechtern, ist es bevorzugt, keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette zu haben, bevorzugt keine mit mehr als 8 C-Atomen, besonders bevorzugt keine mit mehr als 6 C-Atomen.

[0044] Nicht-aromatische C-Atome sind in geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxyketten enthalten.

[0045] Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337077.3. Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0046] Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, Farbe, Ladungsinjektions- und -transporteigenschaften, Temperaturstabilität, elektrooptische Charakteristik etc. eingestellt werden.

[0047] Die erfindungsgemäßen Polymere werden nun in der Regel durch Polymerisation der Monomere hergestellt. Die Art der Polymerisationsreaktion ist nicht entscheidend und kann beliebig aus den vielen, prinzipiell bekannten ausgesucht werden. Es haben sich hier jedoch, insbesondere für konjugierte Polymere, einige Typen besonders bewährt, die alle zu C-C-Verknüpfungen führen:

- (A) Polymerisation gemäß SUZUKI
- (B) Polymerisation gemäß YAMAMOTO
- (C) Polymerisation gemäß STILLE

[0048] Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10249723.0.

[0049] Nach diesen Methoden kann auch die Synthese teilkonjugierter oder nichtkonjugierter Polymere durchgeführt werden, indem entsprechende Monomere verwendet werden, die nicht durchgängig konjugiert sind. Für teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere kommen aber auch andere Synthesemethoden in Frage, wie sie allgemein aus der Polymerchemie geläufig sind, wie beispielsweise Polykondensationen, die z. B. zu Ester- oder Amidverknüpfungen führen, oder Polymerisationen, die beispielsweise über die Reaktion von Alkenen ablaufen und zu Polyethylen-Derivaten im weitesten Sinne führen, die dann die Chromophore in den Seitenketten gebunden enthalten.

[0050] Die erfindungsgemäßen Copolymere weisen gegenüber den oben genannten weiß emittierenden Polymer-Blends und den oben genannten Copolymeren, deren weiße Emission auf Aggregaten beruht, folgende überraschende Vorteile auf:

- (1) Die erfindungsgemäßen Copolymere bilden deutlich homogenere Filme im Vergleich zu Polymer-Blends gemäß Stand der Technik. Sie lassen keine Phasenseparation erkennen und sind daher auch langlebiger in ihrer Anwendung. Daher sind sie besser für die Verwendung in PLEDs geeignet.
- (2) Es wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen Copolymere deutlich höhere Leuchteffizienzen und deutlich niedrigere Betriebsspannungen in der Anwendung aufweisen, insbesondere im Vergleich zu Polymeren, deren weiße Emission auf Aggregaten beruht. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, sehr wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.
- (3) Die Zugänglichkeit von reiner weißer Emission ist bei den erfindungsgemäßen Copolymeren mindestens gleichwertig oder besser als der Stand der Technik. Insbesondere verschiebt sich bei erfindungsgemäßen Copolymeren der Farbpunkt auch nur geringfügig in Abhängigkeit der Betriebsspannung oder in Abhängigkeit der Betriebsdauer, was keinesfalls erwartungsgemäß und damit überraschend ist. Dies ist essentiell für die Verwendung dieser Copolymere.
- (4) Die Effizienz bleibt auch bei hohen Spannungen und damit hohen Helligkeiten fast konstant, wodurch diese Polymere auch für Verwendung in Anzeigeelementen mit so genannter Passiv-Matrix-Ansteuerung geeignet sind.

[0051] Es kann außerdem bevorzugt sein, die erfindungsgemäßen Polymere nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendrimeren oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern, den Transfer vom Singulett- zum Triplettzustand beeinflussen oder selber emittieren. Aber auch elektronisch inaktive Substanzen können sinnvoll sein, um beispielsweise die Morphologie des gebildeten Polymerfilms oder die Viskosität von Polymerlösungen zu beeinflussen. Solche Blends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

[0052] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Copolymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist beispielsweise beschrieben in WO 02/072714, in WO 03/019694 und in der darin zitierten Literatur.

[0053] Diese Lösungen können dann verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spincoating) oder durch Druckverfahren (z. B. InkJet Printing, Siebdruck, etc.).

[0054] Die erfindungsgemäßen Copolymere und Blends können nun in PLEDs verwendet werden. Wie PLEDs hergestellt werden können, wird als allgemeines Verfahren ausführlich in DE 10304819.7 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist.

[0055] Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in den derart hergestellten PLEDs oder Displays.

[0056] Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

[0057] Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Copolymers oder Blends in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

[0058] Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine FLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

[0059] PLEDs finden z. B. Anwendung als selbstleuchtende Anzeigeelemente wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, mehr- oder vollfarbige Displays, Hinweisschilder und in optoelektronischen Kopplern.

[0060] Eine Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen PLED in einem monochrom weiß emittierenden Display.

[0061] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen PLED in einem monochrom farbigen, mehrfarbigen oder vollfarbigen Display, wobei die Farbe durch Verwendung eines Farbfilters auf der weiß emittierenden PLED erzeugt wird.

[0062] Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen PLED für Beleuchtungszwecke.

[0063] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Flüssigkristall-Display (LCD), das als Backlight eine weiß emittierende PLED gemäß dieser Erfindung verwendet.

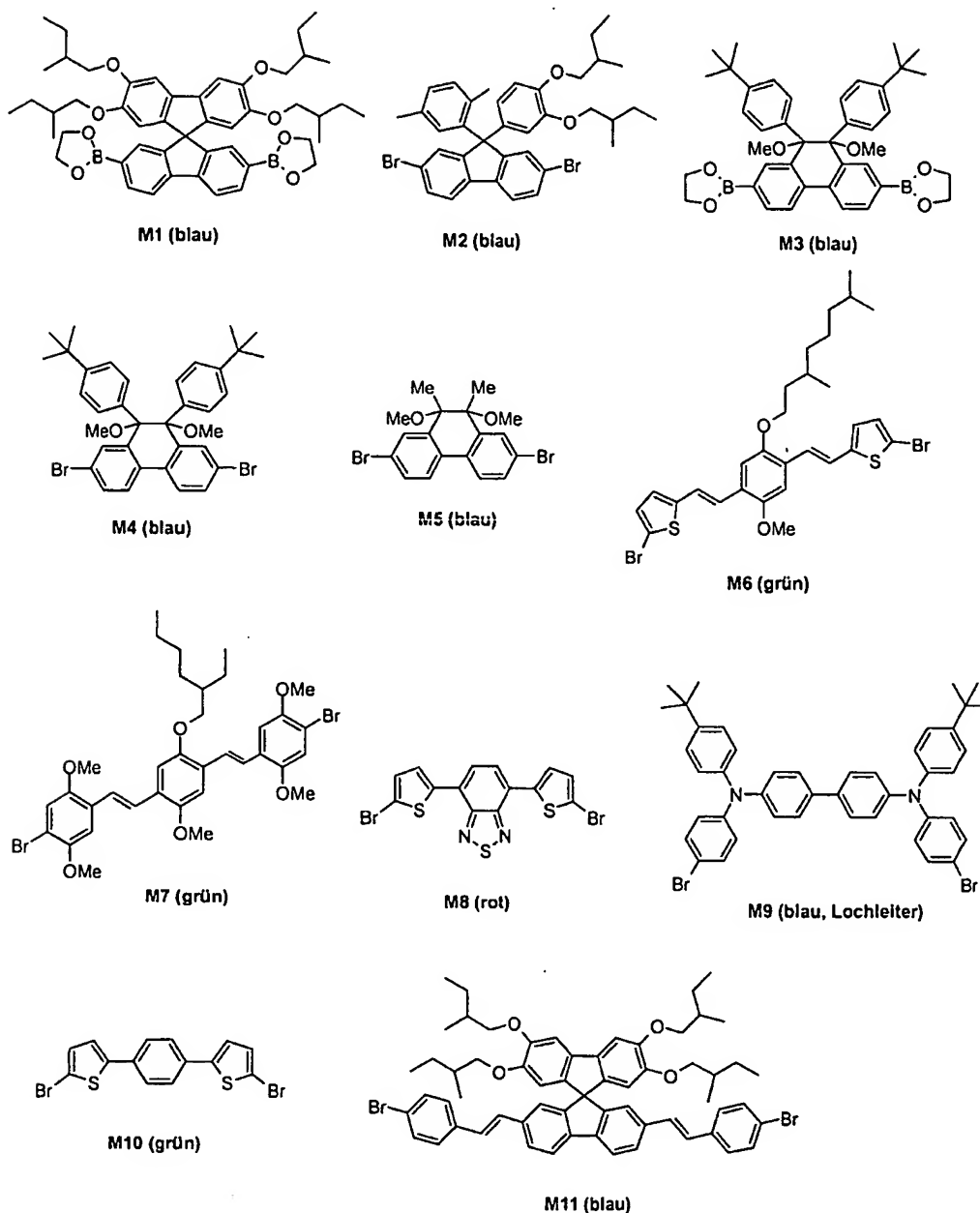
[0064] Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends in Bezug auf PLEDs und den entsprechenden Displays abgezielt. Diese Erfindung kann ohne weiteres erfinderisches Zutun beispielsweise auch auf weiß emittierende Dendrimere übertragen werden. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), organische Laserdioden (O-Laser), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs) oder in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), um nur einige Anwendungen zu nennen.

[0065] Die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ist ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiele:

Beispiel 1: Monomersynthesen

[0066] Die Strukturen der für erfindungsgemäße Polymere verwendeten Monomere sind im Folgenden abgebildet. Ebenso ist deren Emissionsfarbe im Polymer notiert. Die Synthese ist in WO 03/020790 und in DE 10337346.2 beschrieben.



Beispiel 2: Polymersynthesen

[0067] Die Polymere wurden durch SUZUKI-Kupplung gemäß WO 03/048225 bzw. durch YAMAMOTO-Kupplung gemäß DE 10241814.4 synthetisiert. Die Zusammensetzung der synthetisierten Polymere P1 bis P7 (Beispiele 4 bis 10) ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 3: Herstellung der PLEDs

[0068] Alle diese Polymere wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Diese PLEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (von H. C. Stark, Goslar). Als Kathode wurde in allen Fällen Ba/Ag (beide von Aldrich) verwendet. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist bereits in DE 10249723.0 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben.

[0069] Die wichtigsten Device-Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere (Farbe, Effizienz, Betriebsspannung, Lebensdauer) sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0070] Wie leicht aus den Angaben in Tabelle 1 zu erkennen ist, übertrifft die Effizienz aller dieser erfindungsgemäßen Polymere die Effizienz der Copolymere gemäß Stand der Technik um ein Vielfaches, und auch die Betriebsspannungen sind deutlich niedriger. So ist beispielsweise für das Copolymer in US 2003/00081751 eine Effizienz von 0,06 cd/A angegeben, was erkennen lässt, dass die erfindungsgemäßen Copolymere den Stand der Technik um einen Faktor von bis zu mehr als 100 übertreffen. Für das Polymer gemäß Stand der Technik ist eine Einsatzspannung von 9 V angegeben, während die erfindungsgemäßen Polymere bei 100 cd/m² in der Regel Spannungen in der Größenordnung von nur 4–5 V aufweisen.

Bsp.	Poly.	Anteil der Monomere in der Polymerisation [mol%]											GPC ^a		Elektrolumineszenz				Lebensdauer ^e
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M _w	M _n	Max. Eff. ^b [cd/A]	U ^c	CIE-Koordinaten ^d		
4	P1	50	39,88				0,1		0,02	10			672	225	7,89	4,4	0,37/0,39	1100	
5	P2	50	39,88					0,1	0,02	10			853	125	6,50	4,2	0,32/0,32	450	
6	P3			50	39,88		0,1		0,02	10			95	37	5,20	5,6	0,36/0,38	450	
7	P4	50				39,88	0,1		0,02	10			317	101	8,25	4,2	0,40/0,41	2500	
8	P5	50	29,98						0,02	10		10	501	152	5,02	4,3	0,31/0,32	750	
9	P6	50	29,94				0,05		0,01	10		10	762	108	7,85	4,1	0,37/0,42	1400	
10	P7	50	39,88						0,02	10	0,1		983	201	4,69	4,5	0,30/0,27	n. d.	

Tabelle 1: Beispiele 4 bis 10: Eigenschaften von verschiedenen erfindungsgemäßen weiß emittierenden Copolymeren P1 bis P7.

^a GPC Messungen: THF; 1 mL/min, Plgel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion wurde gegen Polystyrol geeicht; Angabe in kDa.

^b Max. Eff.: Maximale Effizienz, gemessen in cd/A.

^c Spannung bei einer Helligkeit von 100 cd/m².

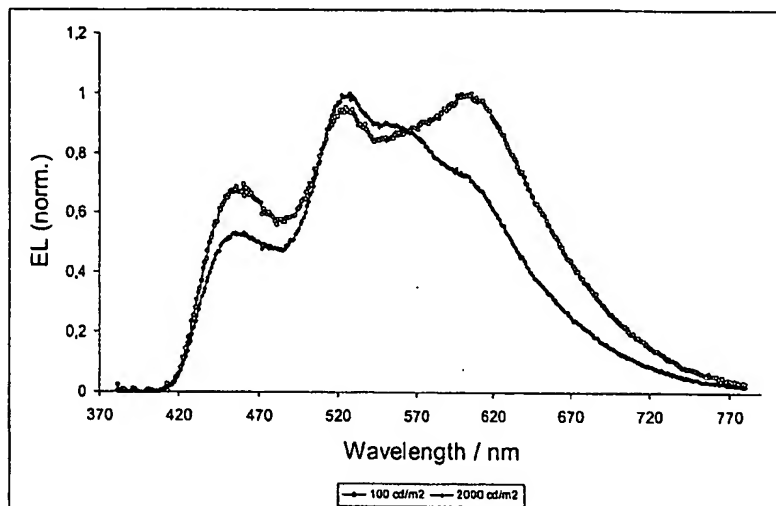
^d CIE-Koordinaten: Farbkoordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage 1931.

^e Lebensdauer: Zeit bis zum Abfall der Helligkeit auf 50 % der Anfangshelligkeit (extrapoliert auf eine Anfangshelligkeit von 100 cd/m²).

Beispiel 11: Abhängigkeit der Emissionsfarbe von der Helligkeit

[0071] Für Polymer P1 (Beispiel 4) wurde die Emissionsfarbe in Abhängigkeit der Helligkeit für zwei unterschiedliche Helligkeiten (100 cd/m^2 und 2000 cd/m^2) gemessen. Für die praktische Anwendung ist es wichtig, dass sich die Farbe in Abhängigkeit der Helligkeit nur wenig ändert. Die erhaltenen Elektrolumineszenzspektren sind in **Abb. 1** gezeigt:

Abbildung 1: Elektrolumineszenzspektrum von Polymer P4 in Abhängigkeit der



Helligkeit

[0072] Man sieht, dass bei höherer Helligkeit die Emission im roten Bereich des Spektrum zwar abnimmt, aber diese Farbverschiebung ist gering (Verschiebung der Farbkoordinaten von x/y 0,37/0,39 bei 100 cd/m^2 zu x/y 0,35/0,42 bei 2000 cd/m^2). Diese Farbverschiebung kann toleriert werden, und das Polymer kann als überwiegend farbkonstant in Abhängigkeit der Helligkeit bzw. der Betriebsspannung angesehen werden.

[0073] Dies ist ein deutlicher Vorteil im Vergleich zu Copolymeren gemäß Stand der Technik. So wird beispielsweise in K. L. Paik et al., Optical Materials 2002, 21, 135 ein Polymer beschrieben, das bei Spannungen über 13 V (was an sich schon für die praktische Anwendung unbrauchbar ist) weiße Emission zeigt, während unterhalb dieser Spannung die Emissionsfarbe blau ist, das also eine extreme Abhängigkeit der Emissionsfarbe von der Betriebsspannung (und somit auch von der Helligkeit) zeigt.

Beispiel 12: Emissionsfarbe in Abhängigkeit der Betriebsdauer

[0074] Für Polymer P1 (Beispiel 4) wurde die Emissionsfarbe in Abhängigkeit der Betriebsdauer bestimmt. Dafür wurde das Elektrolumineszenzspektrum einer frisch gebauten PLED gemessen. Dann wurde die PLED bei konstanter Stromdichte (10 mA/cm^2) so lange betrieben, bis die Helligkeit auf 50 % der Anfangshelligkeit abgefallen war, und das Elektrolumineszenzspektrum wurde erneut gemessen. Die beiden Spektren sind in **Abb. 2** gezeigt:

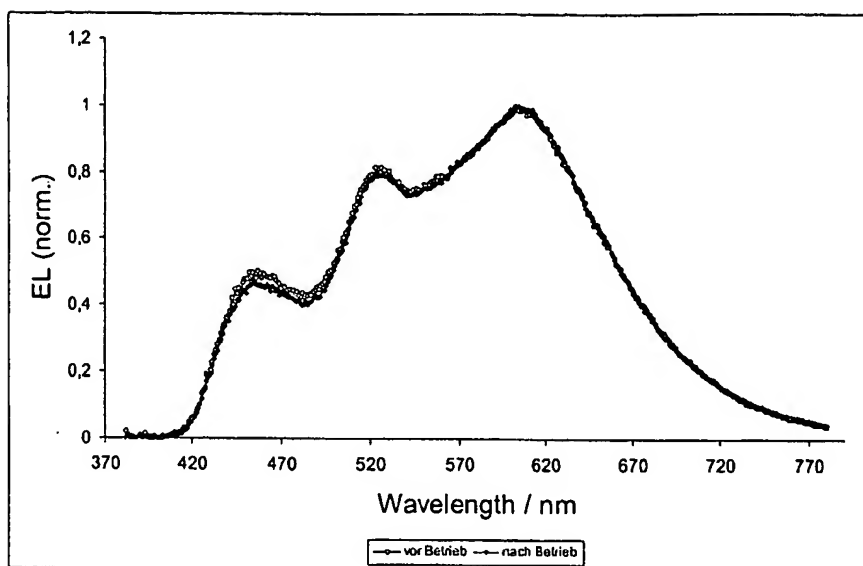


Abbildung 2: Elektrolumineszenzspektrum von Polymer P4 in Abhängigkeit der Betriebsdauer (zu Beginn der Messung und nach Abfall der Helligkeit auf 50 % der Anfangshelligkeit)

[0075] Dabei sieht man, dass das Spektrum in Abhängigkeit der Betriebsdauer praktisch unverändert ist (Verschiebung der x/y-Farbkoordinaten von 0,37/0,39 vor Betrieb zu 0,38/0,40 nach Betrieb), die Emissionsfarbe also konstant über die Betriebsdauer ist. Dies ist ein weiterer essentieller Aspekt für die praktische Anwendbarkeit des Polymers. Auch hier bieten die erfindungsgemäßen Polymere einen entscheidenden Vorteil gegenüber Polymeren und insbesondere Blends gemäß Stand der Technik. Gerade Blends sind dafür bekannt, dass die einzelnen Blendkomponenten im Betrieb unterschiedlich schnell altern („differential aging“), so dass sich während der Betriebsdauer die Farbe oft beträchtlich verschiebt. Solche Blends sind für die praktische Anwendung deshalb nicht zu gebrauchen. So zeigt beispielsweise ein weiß emittierender Blend aus einem blauen Polymer (enthaltend 50 mol% M1, 37,5 mol% M2 und 12,5 mol% M9), dem 0,4 % eines orange PPV (Polyphe-nylvinyl) zugemischt wurden, die anfänglichen x/y-Farbkoordinaten von 0,29/0,37. Diese Farbe verschiebt sich nach Betrieb der PLED zu den Farbkoordinaten 0,36/0,45. Eine solche Farbverschiebung ist in der Anwendung nicht zu tolerieren.

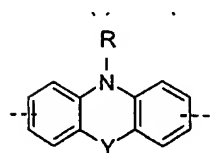
Patentansprüche

1. Weiß emittierende Copolymere, enthaltend mindestens zwei verschiedene Wiederholeinheiten, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Wiederholeinheit, Einheit B, in einem Anteil von mindestens 10 mol% vorliegt und blaue Emission zeigt und die zweite Wiederholeinheit, Einheit R, in einem Anteil von 0,0005 bis 1 mol% vorliegt und rote Emission zeigt.
2. Weiß emittierende Copolymere, enthaltend mindestens drei unterschiedliche Wiederholeinheiten, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Wiederholeinheit, Einheit B, in einem Anteil von mindestens 10 mol% vorliegt und blaue Emission zeigt, die zweite Wiederholeinheit, Einheit G, in einem Anteil von 0,001 bis 3 mol% im Polymer vorliegt und grüne Emission zeigt und die dritte Wiederholeinheit, Einheit R, in einem Anteil von 0,0005 bis 1 mol% vorliegt und rote Emission zeigt.
3. Copolymer gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil der roten Wiederholeinheiten R kleiner ist als der Anteil der grünen Wiederholeinheiten G.
4. Copolymer gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis von roten zu grünen Wiederholeinheiten (Einheiten R : G) im Verhältnis von 1 : 20 bis 1 : 2 liegt.
5. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass es konjugiert ist.
6. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die blau emittierende Wiederholeinheit B ausgewählt ist aus den Strukturelementen der 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-

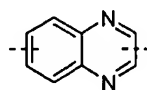
len-, 1,4- oder 9,10-Anthracenyl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Stilbenderivate, 4,4'-Tolanderivate, 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, Spirobifluorenderivate, 5,7-Dihydrodibenzoxepinderivate, cis- und trans-Indenofluorenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate und Bis(styryl)arylene, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können.

7. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die grün emittierende Wiederholeinheit G ausgesucht ist aus den Gruppen der elektronenreichen Bis(styryl)arylene und entsprechender erweiterter Strukturen, der Benzothiadiazole, der Chinoxaline, der Phenothiazine, der Dihydrophenazine, der Bis(thiophenyl)arylene, der Oligo(thiophenylene), der Phenazine und entsprechender Derivate, die Sauerstoff statt Schwefel enthalten.

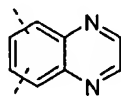
8. Copolymer gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die grün emittierenden Wiederholeinheiten G ausgesucht sind aus den Einheiten gemäß Formel (I) bis (XII):



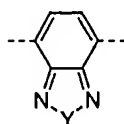
Formel (I)



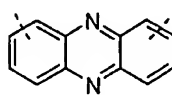
Formel (II)



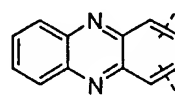
Formel (III)



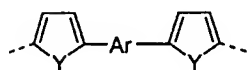
Formel (IV)



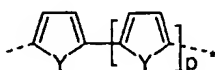
Formel (V)



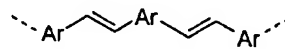
Formel (VI)



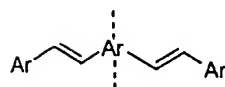
Formel (VII)



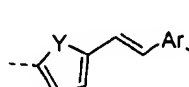
Formel (VIII)



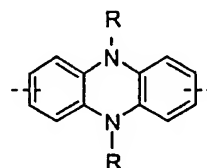
Formel (IX)



Formel (X)



Formel (XI)



Formel (XII)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes Folgendes gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden S oder O;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Arylengruppe, ausgewählt aus den Gruppen der Phenylene, Biphenylene, Fluorenylene, Spirobifluorenylene, Thienylene, Furanylene, Pyrrolylene, mit der Vorgabe, dass in Formel (IX) und (X) mindestens eine Ar-Einheit eine elektronenreiche aromatische Einheit sein muss; dies wird dadurch erreicht, dass diese Einheit ausgesucht ist aus den Strukturen der substituierten oder unsubstituierten Thienylene, Furanylene oder Pyrrolylene oder dass diese Einheit eine Phenylengruppe ist, die mit mindestens einer Alkoxy-, Aryloxy- oder substituierten oder unsubstituierten Aminogruppe oder auch mehrerer gleicher oder verschiedener solcher Gruppen substituiert ist;

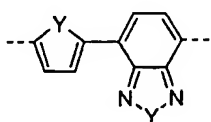
R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5;

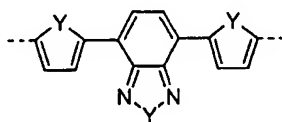
dabei sollen die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung im Polymer andeuten; sie stehen hier nicht für eine Methylgruppe.

9. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die rot emittierende Wiederholeinheit R aufgebaut ist aus einer Kombination elektronenreicher Einheiten und grün emittierender elektronenarmer Einheiten oder ein aromatisches System mit mindestens vier kondensierten aromatischen Ringen oder ein konjugiertes Push-Pull-System oder ein Squarin oder ein Chinacridon ist.

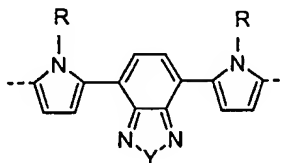
10. Copolymer gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die rot emittierenden Wiederholeinheiten R ausgedacht sind aus den Einheiten gemäß Formel (XIII) bis (XX):



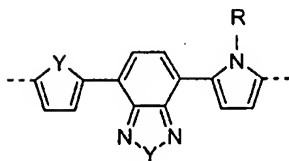
Formel (XIII)



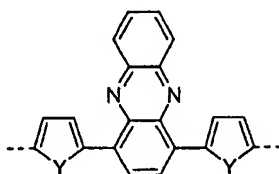
Formel (XIV)



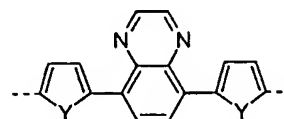
Formel (XV)



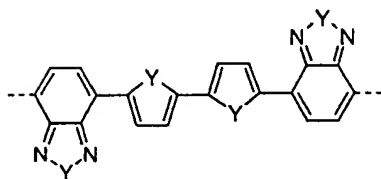
Formel (XVI)



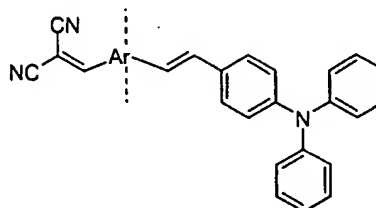
Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)



Formel (XX)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 8 definiert.

11. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als blau, grün und/oder rot emittierende Wiederholeinheit B, G und/oder R eine Einheit verwendet wird, die Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigt.

12. Copolymer gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass diese Einheiten Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten.

13. Copolymer gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass diese Elemente ausgewählt sind aus den Gruppen der d- und f-Übergangsmetalle, die diese Bedingung erfüllen.

14. Copolymer gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetalle ausgewählt sind aus Elementen der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt).

15. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als eine blau emittierende Wiederholeinheit B verwendet wird und/oder dass mehr als eine grün emittierende Wiederholeinheit G verwendet wird, wobei der Gesamtanteil der grün emittierenden Wiederholeinheiten G maximal 3 mol% beträgt und/oder dass mehr als eine rot emittierende Wiederholeinheit R verwendet wird, wobei der Gesamtanteil der rot emittierenden Wiederholeinheiten R maximal 1 mol% beträgt.

16. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass wei-

tere Wiederholeinheiten vorhanden sind, die entweder keine oder blaue Fluoreszenz zeigen.

17. Copolymer gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlichen Wiederholeinheiten die Lochinjection oder den Lochtransport verbessern.

18. Copolymer gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass diese Einheiten ausgewählt sind aus den Gruppen der Triarylamininderivate, Triarylphosphinderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-paraphenylendi-amininderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-p-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulen-derivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO.

19. Copolymer gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlichen Wiederholeinheiten die Elektroneninjection oder den Elektronentransport verbessern.

20. Copolymer gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass diese Einheiten ausgewählt sind aus den Gruppen der Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Triarylborane, Oxadi-azolderivate, Chinolinderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO.

21. Copolymer gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten den Singulett-Tri-plett-Transfer im Polymer unterstützen.

22. Copolymer gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass diese Einheiten ausgewählt sind aus den Gruppen der Carbazole, der überbrückten Carbazole.

23. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil blau emittierender Wiederholeinheiten B mindestens 20 mol%, der Anteil grün emittierender Wiederho-leinheiten G maximal 2 mol% und der Anteil rot emittierender Wiederholeinheiten R 0,0005 bis 0,5 mol% be-trägt und das Verhältnis der rot emittierenden Wiederholeinheiten zu grün emittierenden Wiederholeinheiten (Einheiten R : G) im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 1,1 liegt.

24. Copolymer gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil blau emittierender Wieder-holeinheiten B mindestens 30 mol%, der Anteil grün emittierender Wiederholeinheiten G 0,005 bis 1 mol% und der Anteil rot emittierenden Wiederholeinheiten R 0,001 bis 0,3 mol% beträgt und das Verhältnis der rot emit-tierenden Wiederholeinheiten zu grün emittierenden Wiederholeinheiten (Einheiten R : G) im Bereich von 1 : 30 bis 1 : 1,5 liegt.

25. Copolymer gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil blau emittierender Wieder-holeinheiten B mindestens 50 mol%, der Anteil grün emittierender Wiederholeinheiten G 0,01 bis 0,5 mol% und der Anteil rot emittierenden Wiederholeinheiten R 0,002 bis 0,1 mol% beträgt und das Verhältnis der rot emit-tierenden Wiederholeinheiten zu grün emittierenden Wiederholeinheiten (Einheiten R : G) im Bereich von 1 : 20 bis 1 : 2 liegt.

26. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, gemäß YAMAMOTO oder gemäß STILLE hergestellt werden.

27. Blends enthaltend ein Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26 und mindes-tens eine weitere beliebige polymere, oligomere, dendrimere oder niedermolekulare Verbindung.

28. Lösungen und Formulierungen aus ein oder mehreren Copolymeren oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.

29. Verwendung eines Copolymers oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27 in einer polymeren lichtemittierenden Diode (PLED) als Elektrolumineszenzmaterial.

30. Polymere lichtemittierende Diode (PLED) mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindes-tens eine dieser aktiven Schichten ein Copolymer oder Blend gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27 enthält.

31. Weiß emittierendes Display enthaltend eine PLED gemäß Anspruch 30.

32. Farbiges, mehrfarbiges oder vollfarbiges Display, wobei die Farbe durch Verwendung eines Farbfilters auf einer weiß emittierenden PLED gemäß Anspruch 30 erzeugt wird.

33. Beleuchtungselement enthaltend eine PLED gemäß Anspruch 30.

34. Flüssigkristall-Display (LCD), enthaltend als Backlight eine weiß emittierende PLED gemäß Anspruch 30 und/oder 31.

35. Verwendung eines Copolymers oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27 in einer organischen Solarzelle, organischen Laserdiode, organischen integrierten Schaltung, einem organischen Feld-Effekt-Transistor oder einem organischen Dünnschichttransistor.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen